

2/7/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002271227

WPI Acc No: 1979-70437B/ 197939

Fluorine contg. cation exchange membrane - used e.g. for alkali chloride electrolysis, comprises bridged copolymer of an iodine contg. vinyl ether, a fluorinated olefin and monomer

Patent Assignee: ASahi GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54052690	A	19790425			197939	B
JP 85026145	B	19850621			198529	

Priority Applications (No Type Date): JP 77118597 A 19771004

Abstract (Basic): JP 54052690 A

Fluorine-contg. cation exchange membrane with good electrochemical and mechanical props. comprises a bridged copolymer of 0.1-10 mole% of an I-cont. vinyl ether of the formula $I(CF_2)_pO(CF_2CF_2O)_q(CF(CF_3)CF_2O)_rCF=CF_2$ (where p is 2-9, q is 0-5, and r is 0-5), a fluorinated olefin of the formula $CF_2=CZZ'$ (where Z and Z' are F, Cl, H, or $-CF_3$), and a fluorine-contg. monomer with ion exchange groups or functional groups convertible into ion exchange groups of the formula $CF_2=CX(O CF_2CFY)-(O)_m(CFY)nA$ (where X is F or $-CF_3$, Y and Y1 are F or a 1-10C perfluoroalkyl group, A is an ion exchange grp, e.g., $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_2H_2$, $-\phi OH$ (ϕ is allyl group), $-C(CF_3)_2OH$, or group convertible into these ion exchange groups, I is 0-3, m is 0 or 1, and n is 0-12).

The fluorine-contg. cation exchange membrane has good electrochemical and mechanical props. as well as high dimensional stability, and can be used as a diaphragm not only for alkali chloride electrolysis but also for electrolytic reduction, fuel cell, or diffusion dialysis.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—52690

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類
C 08 J 5/22 // 1 0 3 13(9) F 131
C 08 F 214/18 26(3) C 12
C 08 F 216/14 26(3) C 132

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)4月25日
7415—4F
7019—4J 発明の数 1
7019—4J 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯改良された含フッ素陽イオン交換膜

横浜市神奈川区栗田谷62

⑰特 願 昭52—118597

⑱発 明 者 菅家良雄

横浜市南区榎町2の78の1

⑲出 願 昭52(1977)10月4日

⑳出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

㉑発 明 者 浅輪達郎

横浜市港北区日吉本町472

㉒代 理 人 弁理士 内田明 外1名

同

三宅晴久

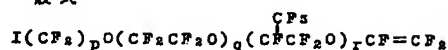
明 細 書

1. 発明の名称

改良された含フッ素陽イオン交換膜

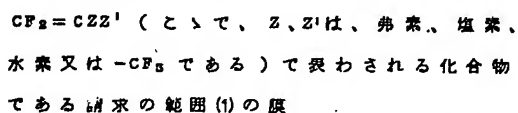
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

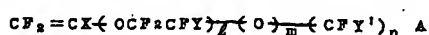


(ここで、pは、2～9、qは、0～5、rは0～5である)で表わされるヨード含有ビニルエーテル(I)と、弗素化オレフィン(II)と、イオン交換基又は該基に転換しうる官能基を有する含フッ素モノマー(III)との共重合体からなる架橋された含フッ素陽イオン交換膜

(2) 弗素化オレフィン(II)が、一般式



(3) イオン交換基又は該基に転換しうる基を有する含フッ素モノマー(III)が、一般式、



(ここで、Xは、弗素又は-CF₃であり、Y、Y'は、弗素又は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、また、Aは、次のイオン交換基、-SO₃H、-COOH、-PO₃H₂、-OH(φはアリール基)、-C(CF₃)₂OH又はこれらのイオン交換基に転換しうる基である。そして、lは、0～3、mは、0又は1、nは、0～12である)で表わされる化合物である請求の範囲(1)の膜

(4) 共重合体中における、ヨード含有ビニルエーテル(I)の含有量が0.1～1.0モルである請求の範囲(1)、(2)又は(3)の膜

(5) 共重合体中における、イオン交換基又は該基に転換しうる基を有する含フッ素モノマー(III)の含有量が、1～50モルである請求の範囲(1)、(2)、(3)又は(4)の膜

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気化学的性質とともに、特に機械的性質が改良された含弗素イオン交換膜に関するものであり、更に詳しくは一般式

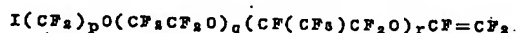
$I(CF_2)_pO(CF_2CF_2O)_q(CF(CF_3)CF_2O)_rCF=CF_2$
 (Pは2~9、qは0~5、rは0~5)で表
 わされるヨード含有ビニルエーテル(I)と、弗素
 化オレフィン(II)と、イオン交換基或いはイオン
 交換基に転換しうる官能基を有する含弗素モノ
 マー(III)との共重合体からなる架橋された構造を
 有することを特徴とする含弗素イオン交換膜に
 関するものである。

従来、例えば特公昭48-20788号公報
 或いは特公昭48-41942号公報に見られ
 るように、四弗化エチレンとスルホン酸基又は
 カルボン酸基を有するパーフルオロビニルエー
 テルとの共重合体からなるイオン交換膜として
 の応用が提案されている。然るにこれらのパー
 フルオロビニルエーテルと四弗化エチレンの共
 重合体からなる陽イオン交換膜を例えばアルガ
 リ電解の隔膜として使用した場合、電気化学的
 性能はそれなりの比較的優れた性能を示すもの
 の、長期の運転においては大きな寸法変化やし
 わの発生が起ることが認められ、このため結局

においては、かかる陽イオン交換膜の使用壽命
 を短縮せしめる原因となつていた。

本発明者は、上記のようなパーフルオロビ
 ニルエーテルと四フッ化エチレンの共重合体から
 なる陽イオン交換膜について、その電気化学的
 性能を低下せしめることなく、上記使用中にお
 ける寸法変化やしわの発生を抑制すべく種々検
 討の結果、上記するような特定の単量体組成か
 らなる共重合体から得られる架橋構造を有する
 陽イオン交換膜により、上記目的が良好に達成
 されることが見い出された。

本発明において、使用される一般式、

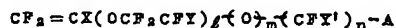


(ここで、P、q、rは、上記と同じであるが、
 特にPは、2~5、qは、0~3、rは、0~
 3が好ましい)を有するヨード含有ビニルエー
 テル(I)は、上記本発明の目的達成にとつて不可
 欠であり、ヨード含有化合物でも上記構造を有
 さないものは、上記機械的性質が改良達成され
 ないばかりでなく、電気化学的性能の劣化をも

招く。かかる本発明で使用するヨード含有ビ
 ニルエーテル(I)は、既知の種々の方法で製造さ
 れうるが、例えば、特公昭45-8205号公
 報記載の方法により製造される。

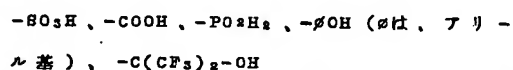
本発明で使用する弗素化オレフィン(II)は、
 好ましくは次の一般式 $CF_2=CFZ'$ (ここでZ、Z'
 は弗素、塩素、水素又は CF_3 である)で表わさ
 れ、その代例例としては、四弗化エチレン、三
 弗化塩化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化
 エチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニルなどが
 挙げられる。なかでもパーフルオロ化合物が好
 ましく、特に四弗化エチレンが好適である。

更に、本発明で使用するイオン交換基或い
 はイオン交換基に転換しうる官能基を有する含
 弗素モノマー(III)は、好ましくは次の一般式で表
 わされる。



ここでlは、0~3、mは、0~1、nは0~
 12でありXは弗素又は CF_3 であり、Y、Y'は
 弗素或いは炭素数1~10のパーフルオロアル

キル基である。また、Aは、下記のイオン交換
 基、



又はこれらのイオン交換基に転換しうる官能
 基、例えば $-SO_2F, -SO_2Cl, -CN, -COF, -COOR$
 (Rは1~10のアルキル基)、 $-COOM$ (Mは
 アルカリ金属又は第四級アンモニウム塩)等
 である。これらの含弗素モノマー(III)は、既知の
 任意の方法、例えば、米国特許第3282875
 号明細書、特公昭45-22327号明細書に
 記載される方法で製造されうる。

本発明における、上記ヨードを含有するビ
 ニルエーテル(I)と、弗素化オレフィン(II)と、
 イオン交換基或いはイオン交換基に転換しうる
 基を有する含弗素モノマー(III)、との共重合体
 は、例えば、不活性有機溶媒又は水性媒体を使
 用し或いは使用せずに、パーオキシ化合物、ア
 ゾ化合物、紫外線、電離性放射線の如き重合開
 始源の作用の下に周知乃至公知の重合手段によ

つて得られる。共重合体中のヨードを含有するビニルエーテル(1)の含有量は、好ましくは、0.1~10モル%、特に0.5~5モル%が好ましい。また、イオン交換基成いはイオン交換基に転換しうる基を有する含弗素モノマー(Ⅲ)の共重合体中の含有量は膜のイオン交換容量とも関係するが、好ましくは1~50モル%、特に5~25モル%の範囲で選ぶのが好ましい。

上記の共重合体は、架橋が行なわれるが、通常架橋の前に好ましくは膜成型される。膜成型の手段は既知の任意の手段例えば、プレス成型、ロール成型、押し出し成型、溶液流延法、ディスバージョン成型又は粉末成型などにより行なわれる。かくして成型された膜は厚さが好ましくは、20~1,000ミクロン、更には50~500ミクロンにせしめ、また透水量は水柱1m(60℃、PH10の4NのNaCl水溶液中)で、100ml/時間/m²以下、特に10ml/時間/m²以下にせしめるのが好ましい。また、陽イオン交換膜の交換容量は、上記含弗素モノ

機械的性質の両面で優れた性能を有するために種々の分野で広範囲に使用されうる。

例えば、電解還元、燃料電池又は拡散透析の隔膜として特に耐食性が要求される分野で有利に使用される。なかでも、上記のように塩化アルカリの二室型隔膜電解用の隔膜として使用する場合には、優れた性能が発揮される。

本発明の含弗素陽イオン交換膜を使用して塩化アルカリの電解を行ない、水酸化アルカリを製造する手段としては、既知のいずれの方式を採用できる。例えば、電解電圧及び電流密度は、それぞれ好ましくは2.3~5.5ボルト、5~100A/dm²が採用できる。電解に使用される陽極は、例えば黒鉛又はチタン母体に白金族金属の酸化物を被覆した寸法安定性を有する耐食性電極を使用することができる。

かくして、例えば本発明の陽イオン交換膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室とを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の場合でも、2規定以上の濃度の

特開昭54-52690(3)
マー(Ⅲ)の含有量によつて変えうるが、特に塩化アルカリ電解用の隔膜として使用する場合、0.5~25ミリ当量/グラム乾燥樹脂、特に0.7~20ミリ当量/グラム乾燥樹脂にせしめるのが好ましい。

かかる成膜後に引き続いて共重合体は成膜されるか、本発明の共重合体の架橋は、熱、紫外線、放射線の照射等の通常の凝状重合体の架橋に使用される公知乃至周知の手段で実施できる。例えば、約250℃に加熱しながら発生するヨードを減圧下に除去して架橋を行なわしめるなどの方法が採用される。

上記成膜又は架橋工程に相前後して、好ましくは上記両工程に続いて、重合体がイオン交換基そのものではなく、該基に転換しうる官能基の場合には、それに応じた加水分解又は中和反応処理によりこれらの官能基はイオン交換基に転換される。

本発明の含弗素共重合体からなる陽イオン交換膜は、上記したように優れた電気的性質及び

塩化ナトリウム水溶液を原料にして、40~100℃好ましくは50~90℃、5~50A/dm²の電流密度で電解することにより、40%以上の高濃度の水酸化ナトリウムが低電解電圧、高電流効率で、しかも膜の劣化を起すことなく、長期にわたつて寸法安定性をもつて製造できる。

以下に、本発明を更に具体的に示すために実施例を挙げるが、本発明は、上記の記載及び下記の実施例に限定されないことはもちろんである。

なお、以下の実施例における含フッ素陽イオン交換樹脂膜の交換容量は次のようにして求めた。即ち、H型の陽イオン交換樹脂膜を、1NのHCl中で60℃、5時間放置し完全にH型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その後該H型の0.5gの膜を0.1NのNaOH 25mlに加えてなる溶液中に浸漬し、完全にNa+型に転換した。次いで膜を取り出して溶液中のNaOHの量を0.1Nの塩酸で逆滴定する

ことにより求めた。

実施例 - 1

200 ml のステンレス製反応容器に 37.5 g の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2}\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ と 6.3 g の $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、31.5 g のトリクロロトリフルオロエタン及び 140 mg のアゾビスイソブチロニトリルを仕込む。液体窒素で充分脱気した後、反応器を 70°C とする。次いで四弗化エチレンを 10.5 kg/cm² 迄仕込んで反応を行なわせる。20 時間後に 6.2 g の白色共重合体を得た。該共重合体中の $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.6 モル% であった。該共重合体を 200°C でプレス成形し、厚さ 200 μ のフィルムとした後該フィルムを 250°C に保持し減圧下に発生するヨードを除去しながら 6 時間保持し架橋を進行させた。該フィルムを加水分解することにより官能基容量 0.79 ミリ当量/g 乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

該イオン交換膜を用いて次の如き条件で食塩電解を行なった。陽極に Rh-Ti を陰極にはステ

ニールとする。次いで四弗化エチレンを 19.5 気圧迄仕込んで反応を行なわせる。反応中は系内に四弗化エチレンを導入しつつ圧力を 19.5 気圧に保持した。5 時間後に 6.9 g の共重合体を得た。 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.2 モル% であった。

該共重合体を 200°C でプレス成形し厚さ 200 μ のフィルムとした後、該フィルムを 250°C に保持し、減圧下に発生するヨードを除去しながら 6 時間保持し架橋を進行させた。該フィルムを加水分解することにより官能基容量 1.45 ミリ当量/g のイオン交換膜を得た。該イオン膜を使用して、実施例 - 1 と同様にして食塩の電解を行なった。その結果 14 N の NaOH を 9.3 % の電流効率で与えた。3 ヶ月間電解を続行した後、該イオン膜の寸法変化は 0.8 % であり、しわの発生は少なかった。

一方、四弗化エチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ のみを共重合させて得た官能基容量 1.45 ミリ当量/g のイオン交換膜は同条件の電解におい

て特開昭54-52690(4) ステンレスを用いて二室型電解槽 (室間距離 2.2 cm, 膜有効面積 25 cm²) を組み立てた。陽極室には、4 N の NaCl 水溶液を 150 cc/時、陰極室にはそこから得られる NaOH の濃度が、8 N になるように所定量の水をそれぞれ供給しながら、電流密度 20 A/dm²、液温 85°C にて電解を行なった。その結果 8 N の NaOH を製造する場合、70 % の電流効率で与えた。3 ヶ月間電解を続行した後、該イオン膜は 0.7 % の寸法変化であり、しわの発生は少なかった。

一方、四弗化エチレンと $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2}\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ のみを共重合させて得た官能基容量 0.78 ミリ当量/g のイオン交換膜は同条件の電解において 3 ヶ月後 4.5 % の寸法変化を示し多くのしわを発生した。

実施例 - 2

200 ml のステンレス製反応容器に 39.0 g の $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ と 5.3 g の $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 及び 20 mg のアゾビスイソブチロニトリルを仕込む。液体窒素で充分脱気した後反応器を 70

°C とする。次いで四弗化エチレンを 19.5 気圧迄仕込んで反応を行なわせる。反応中は系内に四弗化エチレンを導入しつつ圧力を 19.5 気圧に保持した。5 時間後に 6.9 g の共重合体を得た。 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.2 モル% であった。

実施例 - 3

実施例 - 2 と同様の重合条件により四弗化エチレンと $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\text{CFOCF}_2}\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ とを共重合させ、しかる後に架橋させることにより $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 含量 2.9 モル% で官能基容量 1.29 ミリ当量/g 乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。該イオン膜を使用して、実施例 1 と同様にして電解した場合、14 N の NaOH を 9.2 % の電流効率で与え 3 ヶ月の寸法変化は 0.7 % であり、しわの発生は少なかった。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一